



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11269267 A**(43) Date of publication of application: **05 . 10 . 99**

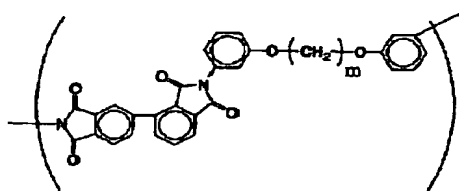
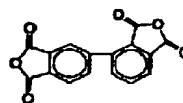
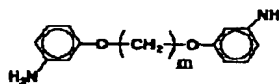
(51) Int. Cl

C08G 73/10(21) Application number: **10072505**(22) Date of filing: **20 . 03 . 98**(71) Applicant: **UBE IND LTD**(72) Inventor: **SHIOTANI AKINORI
KODA MASA FUMI****(54) SOLUBLE POLYIMIDE AND PRODUCTION THEREOF****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide which is heat-resistant, soluble in org. solvents, and excellent in processibility by subjecting 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and an α,ω -bis(3-aminophenoxy)alkane to copolymn. and then to imidization.

SOLUTION: The objective soluble polyimide has repeating units represented by formula I and is produced by subjecting 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride of formula II and an α,ω -bis(3-aminophenoxy)alkane of formula III (in formulas II and III, m is an integer of 3-12) to copolymn. and then to imidization. Another tetracarboxylic dianhydride can be jointly used as far as the solubility in org. solvents and the processibility are not adversely affected. The polyimide can be used for an adhesive for multilayer substrates and for coating aligned liq. crystal films, color filter protection films, etc.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**I****II****III**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269267

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 8 G 73/10

識別記号

F I

C 0 8 G 73/10

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-72505

(22)出願日 平成10年(1998)3月20日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 塩谷 陽則

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 幸田 政文

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(54)【発明の名称】 可溶性ポリイミドおよびその製造法

(57)【要約】

【課題】 耐熱性が高く有機溶媒に可溶である新規な可溶性ポリイミドを提供する。

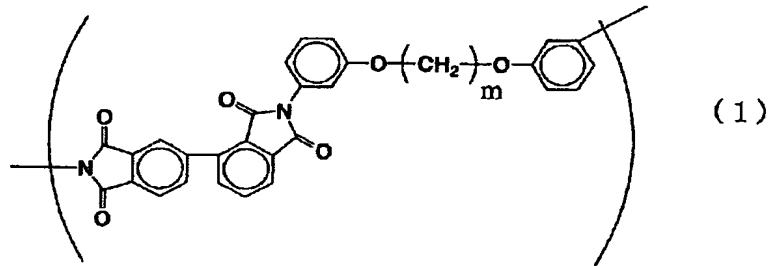
【解決手段】 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と α , ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンとから得られるポリイミド、およびその製造法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

* 【化 1】

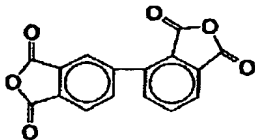
*



(式中、mは3～12の整数である。)で示される繰り返し単位を有する可溶性ポリイミド。

【請求項 2】 下記式 (2)

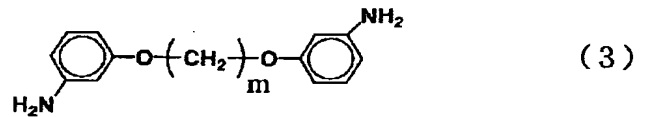
【化 2】



で示される2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水※

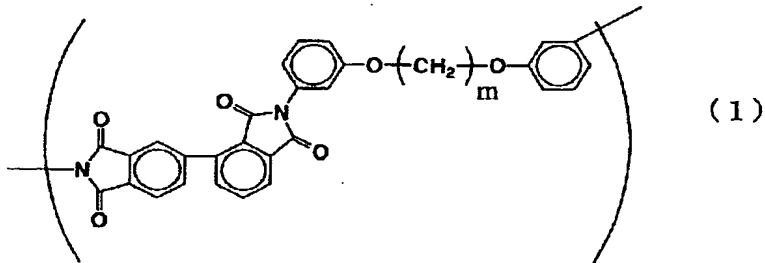
※水物と下記式 (3)

【化 3】



20 (式中、mは前記と同じである。)で示される α , ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンとを重合、イミド化させることを特徴とする下記一般式 (1)

【化 4】



(式中、mは前記と同じである。)で示される繰り返し単位を有する可溶性ポリイミドの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は新規なポリイミドに関する。さらに詳しくは、この発明は有機溶媒に可溶で成形加工性に優れ、さらに耐熱性に優れたものであり、多層基板用の接着剤、液晶配向膜、カラーフィルター保護膜などのコーティング用途などに使用される。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは優れた耐熱性、耐溶剤性を有するため、電気電子産業分野に広く使用されている。しかし、優れた耐溶剤性を示すために、通常は前駆体であるポリアミド酸溶液を塗布し、高温加熱により脱水閉環させることでポリイミドを得ている。そのため、加工

性の点において、決して優れているとはいえず、塗布により被覆する場合にも、高温での処理が必要となり、用途が限定されている。

【0003】3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分として用い、 α , ω -ビス

(4-アミノフェノキシ)アルカンをジアミン成分に用いたポリイミドがPolymer, 36, 1893 (1995)に報告されている。しかしながら、これらのポリイミドは結晶性、もしくは液晶性を示すため、高い融点を持ち、加工性に優れているとはいえず、有機溶媒への可溶性も、必ずしも満足されない。

【0004】3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を酸成分として用い、 α , ω -ビス(4-アミノフェノキシ)アルカンをジアミン成分に用いたポリイミドがJ. M. S. PURE APPL.

CHEM., A33 (4), 477 (1996)、あるいはHigh Perform. Polym., 7,

23 (1995) に報告されている。しかしながら、これらのポリイミドは結晶性もしくは液晶性を示すため、高い融点を持ち、加工性に優れているとはいえず、有機溶媒への可溶性も必ずしも満足されない。

【0005】さらに、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、もしくはピロメリット酸二無水物を酸成分に用い、1, 12-ビス(4-アミノフェノキシ)ドデカンと、p-フェニレンジアミンもしくは4, 4'-ジアミノジフェニルメタンをジアミン成分に*

*用いたポリイミドが特開平8-114808号公報に開示されている。

【0006】

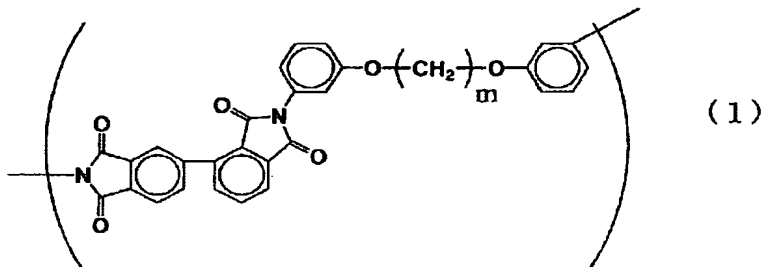
【発明が解決しようとする課題】この発明の課題は、耐熱性を有し、かつ有機溶媒に可溶で加工性に優れたポリイミド、およびその製造法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、下記一般式(1)

【0008】

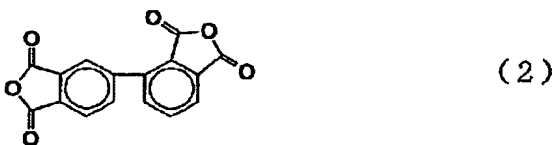
【化5】



(式中、mは3~12の整数である。)で示される繰り返し単位を有する可溶性ポリイミドに関する。また、この発明は、下記式(2)

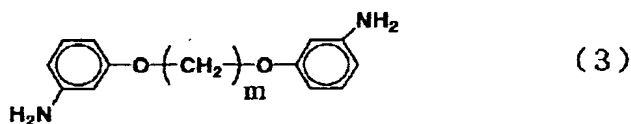
【0009】

【化6】



※【0010】

【化7】



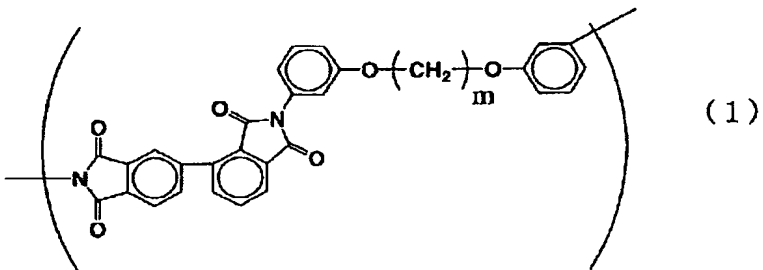
(式中、mは前記と同じである。)で示されるα, ω-ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンとを重合、イミド化させることを特徴とする下記一般式(1)

【0011】

【化8】

で示される2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と下記式(3)

※



(式中、mは前記と同じである。)で示される繰り返し単位を有する可溶性ポリイミドの製造法に関する。

【0012】この発明のポリイミドの有機溶媒への可溶性、加工性を損なわない範囲で他のテトラカルボン酸二無水物を混合して用いることができる。使用されるテトラカルボン酸二無水物としては、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-

シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-

-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4, 4-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンジカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンジカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンジカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。これら他のテトラカルボン酸二無水物の使用割合は、全テトラカルボン酸成分中20モル%以内であることが好ましい。

【0013】また、この発明のポリイミドを構成するジアミン成分は、式(3)の一般式で示される直鎖状アルカンの炭素数が2-16個、好ましくは3-12個の α , ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンである。これらのジアミンは、例えばm-ニトロフェノールと α , ω -ジプロモアルカンとを水酸化カリウム存在下で縮合させて、 α , ω -ビス(3-ニトロフェノキシ)アルカンを合成し、次いでこれを、例えばPd/C触媒存在下で水素還元することによって得られる。例えば、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ブタン、1, 5-ビス(3-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン、1, 7-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘプタン、1, 8-ビス(3-アミノフェノキシ)オクタン、1, 9-ビス(3-アミノフェノキシ)ノナン、1, 10-ビス(3-アミノフェノキシ)デカン、1, 11-ビス(3-アミノフェノキシ)ウンデカン、1, 12-ビス(3-アミノフェノキシ)ドデカンなどが挙げられる。これらの α , ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカンは、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。

【0014】さらに、この発明のポリイミドの有機溶媒の可溶性、加工性を損なわない範囲で、他のジアミンを混合して用いることができる。使用される他のジアミンとしては、例えば、ジアミノメタン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、ジアミノウ

ンデカン、ジアミノドデカン、ジアミノシクロプロパン、ビス(アミノメチル)シクロプロパン、ジアミノシクロブタン、ジアミノシクロペンタン、ジアミノシクロヘキサン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビスシクロヘキシルジアミン、2, 2-ビス(3-アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、キシリレンジアミン、ジクロロベンジジン、ジメチルベンジジン、ジメトキシベンジジン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルスルホキシド、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテルなどが挙げられる。これらのジアミンは、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。また、これらのジアミンの使用量は全ジアミンの20モル%以下であることが好ましい。

【0015】上記テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分の使用量は、テトラカルボン酸二無水物成分に対してジアミン成分を、モル比で0.9~1.1の範囲内で使用することが好ましい。この範囲外でポリイミドを製造した場合には、得られたポリイミドの機械的強度が著しく低下する。特に0.95~1.05の範囲内でポリイミドを製造することが望ましい。このとき、得られるポリイミドの対数粘度(η_{inh})は0.3~2.0の範囲内にあるのが望ましい。より好ましくは、0.4~1.5の範囲内である。0.3未満であると、得られるポリイミドの機械的強度が著しく低下する。また、2よ

り大きいと、フィルム化が困難である。

【0016】また、ポリイミドを製造する際にジカルボン酸無水物を混合して用いることができる。使用されるジカルボン酸無水物としては、サクシン酸無水物、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸無水物、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、無水フタル酸、2, 3-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3, 4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、2, 3-ビフェニルジカルボン酸無水物、3, 4-ビフェニルジカルボン酸無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、1, 2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 2-アントラセンジカルボン酸無水物、2, 3-アントラセンジカルボン酸無水物、1, 9-アントラセンジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらのジカルボン酸無水物は、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。また、これらのジカルボン酸無水物は、使用するテトラカルボン酸二無水物に対して0.1~5モル%であることが好ましい。5モル%より多く使用した場合には、生成するポリイミドの機械的強度が著しく低下する。より好ましくは、0.1~1モル%の範囲内である。

【0017】また、ポリイミドを製造する際にモノアミンを混合して用いることができる。使用されるモノアミンとしては、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロノニルアミン、シクロデシルアミン、シクロウンデシルアミン、シクロドデシルアミン、アミノビスシクロヘキサン、アニリン、トルイジン、キシリジン、クロロアニリン、プロモアニリン、ニトロアニリン、アニシジン、フェネチジン、アミノベンツアルデヒド、アミノベンゾトリフルオリド、アミノベンゾニトリル、2-アミノビフェニル、アミノフェニルフェニルエーテル、アミノベンゾフェノン、アミノフェニルフェニルスルフィド、アミノフェニルフェニルスルホン、ナフチルアミン、アミノアントラセンなどが挙げられる。これらのモノアミンは、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。また、これらのモノアミンは、使用するジアミン成分に対して0.1~5モル%であることが好ましい。5モル%以上使用した場合には、生成するポリイミドの機械的強度が著しく低下する。より好ましくは、0.1~1モル%の範囲内である。

【0018】これらのテトラカルボン酸二無水物とジア

ミンを用いてポリイミドを製造する手段に特に制限はない。例えば、(a1) テトラカルボン酸二無水物とジアミンを有機溶媒中で重合、加熱脱水、イミド化する方法、

(a2) テトラカルボン酸二無水物とジアミンを縮合触媒存在下の有機溶媒中で化学閉環、イミド化する方法などの公知の手法を用いることができる。この際に用いられる溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グライム、ジグライム、トリグライムなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。溶媒の使用量に特に制限はないが、生成するポリイミドの含量が5~20重量%以下とするのが望ましい。

【0019】加熱によるイミド化は、通常80~300℃程度の温度で行う。化学閉環によるイミド化は室温~200℃で行い、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物およびピリジン、ピコリン、イミダゾール、キノリン、トリエチルアミン、などを添加して反応させる。イミド化は通常常圧で行うが、加圧下もしくは減圧下で行うこともできる。反応時間は1~200時間である。このようにして得られたポリイミド溶液をそのまま使用してもよく、あるいは貧溶媒中に投じてポリイミドを析出させる。このとき用いられる貧溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、キシレン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの溶媒が挙げられる。これら貧溶媒の使用量に特に制限はないが、イミド化に使用した溶媒量の5~100倍程度が好ましい。さらに好ましくは、20~50倍程度である。イミド化に使用した溶媒量の5倍未満の貧溶媒のもとでポリイミドを析出させると、析出したポリイミド粉末から溶媒が完全には除去されない。溶媒の除去のためには、さらに多量の貧溶媒を使用してもさしつかえない。析出したポリイミド粉末は、ろ過、洗浄、乾燥を行う。

【0020】ポリイミド溶液あるいはポリイミド粉末から、ポリイミド成形体を製造する製造方法に特に制限はない。例えば、(b1) ポリイミド溶液の流延塗布によるフィルムの製造、(b2) プレス成形によるフィルムおよびシート製造、(b3) 押出し成形によるフィルムおよびシート製造、(b4) 射出成形による成形体の製造、など公知の製造法が適用できる。

【0021】また、流延塗布によりポリイミドフィルムを作製するとき、(c1) ポリイミド粉末を再び溶媒に溶解させ、ガラス板等の平滑な表面に塗布し、溶媒を蒸発させてフィルムを得る方法、(c2) ポリイミド前駆体で

あるポリアミド酸溶液をガラス板等の平滑な表面に塗布し、溶媒を蒸発させてイミド化させてフィルムを得る方法、(c3) ポリイミド製造の際のポリイミド溶液を粉末として析出させることなく、そのままガラス板等の平滑な表面に塗布し、溶媒を蒸発させてフィルムを得る方法、などの公知の方法を用いることができる。このとき用いられる溶媒は、ジクロロメタン、クロロホルム、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルメトキシアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、カプロラクタム、N - メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グライム、ジグライム、トリグライムなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。溶媒の使用量に特に制限はないが、作業上の見地から生成するポリイミドが15~25重量%とするのが望ましい。

【0022】これらのドーブをガラス板等の平滑な表面に流延塗布して薄膜として、室温から徐々に加熱することにより、ポリイミドフィルムを得ることができる。この時の加熱温度に特に制限はないが、300℃までで十分である。また、このポリイミドの製造は、通常、常圧で行われるが、減圧下で行ってもかまわない。このようにして得られるポリイミドは有機溶媒に可溶で成形加工性に優れ、さらに耐熱性に優れたものであり、多層基板の接着剤、液晶配向膜、カラーフィルター保護膜などのコーティング用途などの使用される。得られるポリイミドフィルム（あるいは膜、肉厚成形体）は引張強度が550~850kg/cm²と十分高く、実用に供しうる。

【0023】

【実施例】以下、実施例により、本発明のポリイミドの製造およびそのフィルムの製造法について詳細説明する。なお、モノマーの融点はセイコーインスツルメンツ株式会社製SSC5200RDSC220Cを用いて、窒素中10℃/分の昇温速度でDSCを測定し、吸熱ピークの頂点から決定した。実施例中の、対数粘度(η_{inh})、ガラス転移温度(Tg)、5%重量減少温度(Td^{5%})および機械的強度についての評価は、次のように行った。得られたポリイミドの対数粘度(η_{inh})は30℃の0.5g/dLのm-クレゾール溶液において、下記式により求めた。

$$\eta_{inh} = \{ \ln(T1/T0) \} / C$$

T1: 溶液の落下時間(sec)

T0: 溶媒の落下時間(sec)

C: 溶液のポリマー濃度(g/dL)

得られたポリイミドフィルムのガラス転移温度(Tg)

は、セイコーインスツルメンツ株式会社製SSC5200RDSC220Cより、窒素中10℃/分の昇温速度で測定した。得られたポリイミドフィルムの5%重量減少温度(Td^{5%})は、セイコーインスツルメンツ株式会社製SSC5200TG/DTA320により、10℃/分の昇温速度で測定した。得られたポリイミドフィルムの機械的強度は、幅4mmのサンプルを用い、オリエンテック社製テンシロンAR6000シリーズ、万能引張試験機UTM-1I-20、フラットタイプ自動平衡式記録計R-840を用い、チャック間30mm、引張速度2mm/分の条件で測定した。

【0024】合成例1

窒素置換した四つ口フラスコに、攪拌機、窒素導入管、水分離器付きの還流冷却器、共栓を取り付け、m-ニトロフェノール(m-NP)31.31g(225.1mmol)、水酸化カリウム(KOH)12.64g(225.3mmol)、ジメチルスルホキシド(DMSO)59ml、トルエン60mlを入れた。100℃に加温し、均一溶液とした後、1時間かけて180℃に昇温し、180℃で15分間保持し、トルエンと共沸する水を留去した後、トルエンも留去し、室温まで冷却した。留去した水の量は4.8mlであった。四つ口フラスコから水分離器および共栓をはずし、共栓部には滴下ロートを取り付けた。滴下ロートに1,6-ジブロモヘキサン(DBrH)25.43g(104.2mmol)を入れ、室温で1時間かけてDBrHを滴下した。滴下終了後、反応溶液を60℃まで昇温し、2時間反応した後、150℃まで1時間かけて昇温し、150℃で1時間保持した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、水1000ml中に投入した。析出物を濾過し、水で十分洗浄した後、メタノール200mlで再び洗浄し、DMSO47mlから再結晶した。この再結晶物を還流下のトルエン中において活性炭処理した後、再びDMSO38mlから再結晶した。濾過し120℃で3時間真空乾燥して、22.43g(59.72%)の黄色い針状結晶を得た。この1,6-ビス(3-ニトロフェノキシ)ヘキサン(BMNH)の元素分析結果を次に示す。この結晶の融点は134.6℃であった。

計算値 C: 60.0 H: 5.6 N: 7.8

実測値 C: 60.3 H: 5.7 N: 7.8

【0025】合成例2-8

1,6-ジブロモヘキサン(DBrH)に代えて、1,3-ジブロモプロパン(DBrP)、1,4-ジブロモブタン(DBrB)、1,5-ジブロモペンタン(DBrPe)、1,8-ジブロモオクタン(DBrO)、1,9-ジブロモノナン(DBrN)、1,10-ジブロモデカン(DBrD)あるいは1,12-ジブロモデカン(DBrDo)を用いて、合成例1に準拠して、それぞれ、 α 、 ω -ビス(3-ニトロフェノキシ)アルカン(BMNR)を合成した。その結果を表1に示す。

【0026】合成例9

300mlオートクレーブのガラス製内筒管に、合成例1において合成した1, 6-ビス(3-ニトロフェノキシ)ヘキサン(BMNH) 20.95g(55.64mmol)、触媒の5%Pd/C 2.37g、テトラヒドロフラン(THF) 50mlを入れた後、水素置換した。水素69kg/cm²に加圧した。オートクレーブを100℃に加温し、4時間反応した。反応終了後、Pd/Cを濾別した後、エバポレーターにより濾液からTHFを留去した。残った固形分をエタノール40mlから再結晶した。再結晶物を濾過し、60℃で6時間真空乾燥して14.91g(89.21%)の黄色い針状結晶を得た。この1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン(BMAH)の元素分析結果を次に示す。この結晶の融点は92.3℃であった。

計算値 C: 72.0 H: 8.1 N: 9.3

実測値 C: 71.7 H: 8.0 N: 9.2

【0027】合成例10-16

1, 6-ビス(3-ニトロフェノキシ)ヘキサン(BMNH)に代えて、1, 3-ビス(3-ニトロフェノキシ)プロパン(BMNP)、1, 4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ブタン(BMNB)、1, 5-ビス(3-ニトロフェノキシ)ペンタン(BMNP e)、1, 8-ビス(3-ニトロフェノキシ)オクタン(BMNO)、1, 9-ビス(3-ニトロフェノキシ)ノナン(BMNN)、1, 10-ビス(3-ニトロフェノキシ)デカン(BMND)または1, 12-ビス(3-アミノフェノキシ)ドデカン(BMND o)を用いて、合成例9に準拠して対応の α , ω -ビス(3-アミノフェノキシ)アルカン(BMAR)を合成した。その結果を表2に示す。

【0028】実施例1

窒素置換した三つ口フラスコに、攪拌機、窒素導入管、還流管を取り付け、合成例9で得た1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン(BMAH) 1.613g(5.37mmol)とm-クレゾール15mlを入 *

れ、続けて2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA) 1.580g(5.37mmol)を加え、200℃で6時間反応し、粘稠なポリイミド溶液を得た。反応終了後、得られたポリイミド溶液を、激しく攪拌している1000mlのメタノール中に投入し、黄色の粉末を析出させた。この黄色粉末を濾別後、120℃で3時間真空乾燥し、2.83g(収率94.3%)のポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末の対数粘度(η_{inh})は0.700dL/gであった。得られたポリイミド粉末2gを10mlのNMPに溶解させ、濾過した。ポリイミド溶液を清浄なガラス板上に225 μ mの厚さに塗布した。このガラス板を60℃で30分間予熱した後、200℃まで45分間かけて昇温し、200℃で30分間乾燥した。このガラス板を水中に浸漬することによりポリイミドフィルムを剥離し、厚さ30 μ mのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムは、T_gが157.4℃、Td_{5%}が450℃、降伏強度が770kg/cm²、破断強度が630kg/cm²、伸びが38%、初期弾性率が20100kg/cm²であった。

【0029】実施例2-8

1, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘキサン(BMAH)に代えて、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)プロパン(BMAP)、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ブタン(BMAB)、1, 5-ビス(3-アミノフェノキシ)ペンタン(BMAP e)、1, 8-ビス(3-アミノフェノキシ)オクタン(BMAO)、1, 9-ビス(3-アミノフェノキシ)ノナン(BMAN)、1, 10-ビス(3-アミノフェノキシ)デカン(BMAD)あるいは1, 12-ビス(3-アミノフェノキシ)ドデカン(BMAD o)を用いて、実施例1と同様にして、ポリイミド粉末、およびポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミド粉末、およびポリイミドフィルムの物性および評価結果をまとめて表4に示す。

【0030】

【表1】

	m-NP	KOH	DBrR	DMSO	収量	元素分析			融点
						C	H	N	(℃)
合成例1 BMNH	31.31g 225.1mmol	12.64g 225.3mmol	DBrH 25.43g 104.2mmol	59ml	22.43g 59.72%	計算値 60.0 実測値 60.3	5.6 5.7	7.8 7.8	134.6
合成例2 BMNP	37.93g 272.7mmol	15.35g 273.6mmol	DBrP 26.28g 130.2mmol	63ml	16.92g 40.84%	計算値 56.6 実測値 57.1	4.4 4.6	8.8 8.9	120.5
合成例3 BMNB	35.51g 255.3mmol	14.29g 254.7mmol	DBrB 25.81g 119.5mmol	62ml	15.16g 38.16%	計算値 57.8 実測値 58.0	4.9 4.9	8.4 8.5	132.5
合成例4 BMNPe	33.29g 239.3mmol	13.50g 240.6mmol	DBrPe 25.76g 112.0mmol	60ml	20.14g 51.91%	計算値 59.0 実測値 59.3	5.2 5.4	8.1 8.2	91.3
合成例5 BMNO	28.16g 202.4mmol	11.59g 206.6mmol	DBrO 25.02g 91.98mmol	57ml	20.72g 57.94%	計算値 61.9 実測値 61.5	6.2 6.1	7.2 7.4	80.9
合成例6 BMNN	26.85g 193.0mmol	10.74g 191.4mmol	DBrN 25.45g 88.97mmol	56ml	19.07g 53.27%	計算値 62.7 実測値 62.2	6.5 6.4	7.0 7.0	68.8
合成例7 BMND	25.51g 183.4mmol	10.26g 182.9mmol	DBrD 25.54g 85.11mmol	56ml	20.78g 58.62%	計算値 63.5 実測値 63.5	6.8 6.6	6.7 6.9	81.6
合成例8 BMNDo	23.37g 168.0mmol	9.40g 167.5mmol	DBrDo 25.17g 76.71mmol	54ml	21.07g 61.79%	計算値 64.9 実測値 64.2	7.3 7.1	6.3 6.6	83.6

【0031】

【表2】

	BMNR	5% Pd/C	THF	水素	収量	元素分析 C H N				融点 (℃)
合成例9 BMAH	BMNH									
	20.95g 55.64mmol	2.37g	50ml	69kg/cm ²	14.91g 89.21%	計算値 実測値	72.0 71.7	8.1 8.0	9.3 9.2	92.3
合成例10 BMAP	BMNP									
	18.53g 58.22mmol	2.48g	50ml	48kg/cm ²	11.43g 78.06%	計算値 実測値	69.7 69.8	7.0 7.1	10.8 10.7	149.5
合成例11 BMAB	BMNB									
	15.00g 45.14mmol	1.97g	50ml	64kg/cm ²	8.36g 67.07%	計算値 実測値	70.6 70.5	7.4 7.5	10.3 10.2	128.0
合成例12 BMAPe	BMNPe									
	19.02g 54.92mmol	2.34g	50ml	68kg/cm ²	14.52g 92.33%	計算値 実測値	71.3 71.5	7.7 7.7	9.8 9.7	117.4
合成例13 BMAO	BMNO									
	19.96g 51.39mmol	2.19g	50ml	71kg/cm ²	15.78g 93.49%	計算値 実測値	73.1 73.2	8.6 8.7	8.5 8.5	103.3
合成例14 BMAN	BMNN									
	18.62g 46.27mmol	1.97g	50ml	69kg/cm ²	12.96g 81.79%	計算値 実測値	73.7 73.5	8.8 8.8	8.2 8.0	110.7
合成例15 BMAD	BMND									
	19.98g 47.97mmol	2.04g	50ml	71kg/cm ²	16.02g 93.67%	計算値 実測値	74.1 74.1	9.1 9.2	7.9 7.9	100.0
合成例16 BMADo	BMNDo									
	20.00g 44.99mmol	1.92g	50ml	65kg/cm ²	15.98g 92.36%	計算値 実測値	75.0 74.9	9.4 9.5	7.3 7.3	90.7

【0032】

【表3】

	a-BPDA	ジアミン	m-クレゾール	重合温度	重合時間	収量	η_{inh}	Tg	Td ^{5%}
実施例1	1.580g 5.37mmol	BMAH 1.613g 5.37mmol	15ml	200℃	6時間	2.83g 94.3%	0.700	157.4℃	450℃
実施例2	0.456g 1.55mmol	BMAP 0.400g 1.55mmol	4ml	200℃	6時間	0.70g 87.5%	0.474	177.6℃	455℃
実施例3	1.664g 5.66mmol	BMAB 1.540g 5.66mmol	15ml	200℃	6時間	2.86g 95.3%	0.577	177.5℃	454℃
実施例4	1.621g 5.51mmol	BMAPe 1.578g 5.51mmol	15ml	200℃	6時間	2.90g 96.7%	0.960	168.0℃	454℃
実施例5	1.505g 5.11mmol	BMAO 1.680g 5.11mmol	15ml	200℃	6時間	2.81g 93.7%	0.673	141.5℃	449℃
実施例6	1.470g 4.99mmol	BMAN 1.711g 4.99mmol	15ml	200℃	6時間	2.86g 95.3%	0.869	134.0℃	451℃
実施例7	1.436g 4.88mmol	BMAD 1.740g 4.88mmol	15ml	200℃	6時間	2.80g 93.3%	0.672	126.6℃	448℃
実施例8	1.373g 4.67mmol	BMADo 1.795g 4.67mmol	15ml	200℃	6時間	2.83g 94.3%	0.993	116.3℃	448℃

【0033】

【表4】

	ジアミン	降伏強度 (kg/cm ²)	破断強度 (kg/cm ²)	伸び (%)	引張弾性率 (kg/cm ²)
実施例1	BMAH	770	630	38	20,100
実施例2	BMAP	-	950	6	27,900
実施例3	BMAB	-	940	7	23,700
実施例4	BMAPe	870	730	13	21,700
実施例5	BMAO	730	620	70	19,800
実施例6	BMAN	650	570	122	17,500
実施例7	BMAD	670	560	133	17,800
実施例8	BMADo	590	520	156	16,400

【0034】

【発明の効果】この発明によれば、耐熱性を有し、溶媒可溶性のポリイミドを提供することができる。

*【0035】また、この発明の方法によれば、簡単な操作で、前記のポリイミドを製造することができる。

* 40